

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-20065

(P2001-20065A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)		
C 2 3 C	14/34	C 2 3 C	14/34	A	4 K 0 1 7
B 2 2 F	3/105	B 2 2 F	3/105		4 K 0 1 8
	3/15		9/14	Z	4 K 0 2 9
	9/14		3/14	M	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-192994

(22) 出願日 平成11年7月7日 (1999.7.7)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 韓 剛

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社冶金研究所内

(72) 発明者 村田 英夫

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社冶金研究所内

(74) 代理人 100095740

弁理士 開口 宗昭

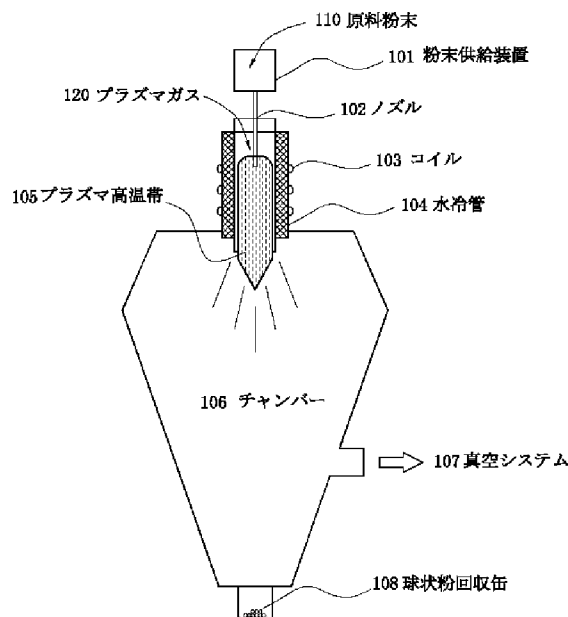
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリング用ターゲット及びその製造方法ならびに高融点金属粉末材料

(57) 【要約】

【課題】 高純度で成形性に優れた高融点金属粉末、特に鉄よりも高融点であるTa、Ru等からなる球状金属粉末の製造方法を確立する。さらにこれらの粉末を加圧焼結して、化学組成において高純度かつ低酸素であり、加えて高密度で組織が微細かつ均一である、高融点金属及びその合金のターゲットを製造する。

【解決手段】 高融点金属材料を主体とする粉末材料を、水素ガスを導入した熱プラズマ内に導入することにより精錬及び球状化する。さらに得られた粉末を熱間静水圧プレス等により加圧焼結する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高融点金属材料を主体とする粉末材料を熱プラズマに導入することにより精錬及び球状化し、得られた粉末を加圧焼結することを特徴とするターゲットの製造方法。

【請求項2】 水素ガスを導入した熱プラズマ内に粉末を導入することを特徴とする請求項1に記載のターゲットの製造方法。

【請求項3】 加圧焼結は熱間静水圧プレスであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のターゲットの製造方法。

【請求項4】 相対密度99%以上、純度が99.99%以上、酸素含有量100ppm以下の粉末焼結体からなることを特徴とするスパッタリング用ターゲット。

【請求項5】 高融点金属材料を主体とする粉末材料を熱プラズマに導入して得られる粉末を、加圧焼結して得られることを特徴とする請求項4に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項6】 水素ガスを導入した熱プラズマ内に粉末を導入して得られることを特徴とする請求項5に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項7】 加圧焼結に導入する粉末の形状が球状あるいは近似球状であることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項8】 前記金属材料がTaであることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項9】 前記金属材料がRuであることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項10】 純度が99.999%以上及び酸素含有量100ppm以下で、形状が球状あるいは近似球状であることを特徴とする高融点金属粉末材料。

【請求項11】 高融点金属材料を主体とする粉末材料を熱プラズマに導入して得られることを特徴とする高融点金属粉末材料。

【請求項12】 水素ガスを導入した熱プラズマ内に粉末を導入して得られることを特徴とする請求項11に記載の高融点金属粉末材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体LSIの製造において使用されるTa、Ru等高融点金属材料からなるスパッタリング用ターゲット及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体LSI配線材料としてAlやAl合金が使われてきたが、近年LSIの高集積化、微細化、及び動作の高速化に伴って、より耐エレクトロマイグレーション(EM)性や耐ストレスマイグレーション

性(SM)性が高く、しかも電気抵抗が低いCuの使用が検討されている。ところがCuは、層間絶縁膜のSiO<sub>2</sub>にもSi基板にも容易に拡散するため、Cu配線を拡散バリア層で取り囲む必要がある。Cuのバリア材質としては、Taスパッタリングターゲットを用いてアルゴンと窒素雰囲気中において反応性スパッタによって形成するTa<sub>2</sub>N膜、或いはTa-X合金ターゲットを用いて反応性スパッタによって形成するTa-X-N膜が良好とされている。そのため、半導体LSIのバリアメタル用途のTa、Ta-X合金系スパッタリングターゲットが開発されている。

【0003】またこれとは別に、半導体メモリのDRAM、FeRAMでは、従来PtターゲットのスパッタによるPt膜がキャパシタ電極として使用されていた。しかし、さらなる大容量化にともなって、RuターゲットのスパッタによるRu膜をキャパシタ電極として使用することが検討されている。

【0004】上記の高融点金属あるいはその合金(Ta、Ta合金、Ru等)ターゲットを製造するには、溶解-塑性加工法、粉末焼結方法が選択できるが、粉末焼結法が最も適している。その理由を以下に述べる。

【0005】まずTaについては、熱間塑性加工は可能であるものの、結晶粒を均一化・微細化することが非常に難しい。本発明者の調査した結果によると、ターゲットの粗大化結晶粒はスパッタ中のパーティクル発生の重要な原因の一つである。最近、Ta-N膜のバリア性を向上するために、Ta-Nに第三の合金元素を添加することが提案されている。その合金元素としてはSi、Bが挙げられ、Ta-X(X:合金元素Si、Bなど)ターゲットの反応性スパッタによって形成したTa-X-N膜がアモルファスになり、バリア性が向上するとされている。しかし、Ta-X合金ターゲットの場合、凝固偏析や金属間化合物の生成のため、塑性加工ができないという問題がある。

【0006】一方、Ruについて見ると、塑性加工性を備えないので塑性加工による製造はできない。従って、ターゲットのニアネットシェップ製造における歩留まり向上のメリットをも合わせて、Ta、Ta-X合金及びRu高融点金属ターゲットの製造方法として、粉末焼結プロセスの優越性が明らかであると言える。

【0007】ところで、半導体LSIの高集積化・デバイスの微細化に伴って、薄膜材料中における不純物の低減に対する要求は非常に厳しいものとなっており、特にデバイスの性能に悪影響が重大とされている遷移金属(Fe、Ni、Cr等)及びアルカリ金属(Na、K等)についてはppbオーダー、放射性元素(Th、U等)についてはpptオーダーまで低減することが要求されている。また、それ以外の低融点金属不純物についても含有量を低減させることが要求されており、結果として純度を99.999%以上に向上させることが必要

とされている。さらに、バリア膜の熱安定性、DRAMキャパシタ電極膜の界面電気特性などを向上する目的から、酸素化含有量についてもこれを100ppm以下にすることが求められている。

【0008】ところが、従来工業的に提供できるTa粉末は、低純度のTa原料をEB溶解した後にインゴット粉砕プロセスにより得られるものであり、その純度は最高でも4Nレベルでしかない。一方、Ruの工業的製造方法は例えば以下の方法が採用されている。粗Ruに苛性カリ及び硝酸カリを加え、Ruを可溶性ルテニウム酸化カリにする。この塩を水で抽出し、塩素ガスを吹き込み加熱してRuO<sub>4</sub>として、これをメチルアルコール含有希塩酸に捕集する。この液を蒸発乾燥し、酸素雰囲気中で焙焼してRuO<sub>2</sub>とし、最後に水素中の加熱還元により金属Ruが得られる。この方法で製造される市販のRu粉末は、低融点金属不純物、アルカリ金属、Clなどのハロゲン元素の残留が残り、キャパシタ電極用膜に要求される純度を満足することができなかった。また、この方法で製造された粉末は珊瑚状多孔質凝集体であって、焼結の場合の充填密度が非常に低かった。

【0009】Ta及びRuターゲットの高純度化のために、前記原料をEB溶解による精製する方法、より具体的には、TaをEB溶解して得られたインゴットの塑性加工を行う方法、及びRuをEB溶解して得られたインゴットを鍛造状態でターゲットにする方法が提案されている。例えば特開平3-197940号においては、ヨウ化分解法で精製したTaを真空EB溶解し、インゴットの塑性加工による方法が開示されている。また特開平6-264232号においては、TaのEB溶解後に塑性加工及び熱処理を行う方法が開示されている。さらに特開平11-61392号においては、Ru原料をEB溶解して得られたインゴットを機械加工し、鍛造状態で使用する方法が開示されている。

【0010】これらの文献に開示された方法を用いれば、高純度を実現する可能性があるが、前述のように、インゴットの塑性加工の段階においてマイクロ組織の粗大や不均一を招く恐れがある。また、鍛造状態の材料ではボアや鍛造欠陥の大量存在を無視できない。しかも溶解法ではニアネットシェープ成形を行うことが不可能であり、貴金属の歩留まりが低い。すなわち上記文献における溶解法の提案は、粉末焼結法では、高純度及び低酸素が実現できなかったための、やむをえない選択であるといえる。

【0011】高融点金属（より具体的には鉄よりも高融点の金属材料）は一般的に焼結が難しく、焼結体を高密度化するためには、加圧焼結が有効な方法の一つである。加圧焼結においては、原料粉末の充填状態が重要な因子となるため、カプセルに粉末を充填して焼結を行う。熱間静水圧プレス（HIP）を用いた加圧焼結においても、充填密度を向上させることにより、焼結体の高

密度化が促進され、焼結中の異常変形や焼結割れが減少して歩留まりが向上する。すなわち、加圧焼結を行う際には原料粉末を高密度で充填すること、及び均一に充填することが重要な意味を持つ。このような高密度で均一な充填を実現するためには、原料粉末の球状化処理が有効であることが広く知られている。しかしながらTa粉砕粉やRu珊瑚状粉では充填したときの密度が低く、従ってこれらの粉末形状の最適化（球状化）もターゲットの焼結技術における重要な課題となっている。

【0012】高融点金属粉末の球状化を実現する方法としては、特開平3-173704号においてPREP処理、すなわち熱プラズマを回転電極に接触させて電極材料を溶融飛散させることにより、Taの球状粉末を得る方法が開示されている。しかしこの方法では、熱プラズマは加熱溶融による球状化のみを目的として与えられており、粉末の高純度精練効果は期待できない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきたように、本発明の課題は、高純度で成形性に優れた高融点金属粉末を製造すること、特に鉄よりも高融点であるTa、Ru等からなる球状金属粉末の製造方法を確立することである。さらにこれらの粉末を加圧焼結して、化学組成において高純度かつ低酸素であり、加えて高密度で組織が微細かつ均一である、高融点金属及びその合金のターゲットを製造することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の課題を解決するために鋭意研究を行い、その結果、原料粉末を用いた熱プラズマ処理を適用することにより、高融点金属粉末を球状化するとともに高純度化及び低酸素化することができることを見出した。また、このように球状で高純度かつ低酸素の粉末を用いて加圧焼結すれば、充填密度を向上することが可能であり、その結果、化学組成が高純度かつ低酸素で、しかも高密度で組織が均一かつ微細なスパッタリング用ターゲットに好適な粉末焼結体を得ることを見出した。

【0015】すなわち本発明のターゲットの製造方法は、高融点金属材料を主体とする粉末材料を熱プラズマに導入することにより精練及び球状化し、得られた粉末を加圧焼結することを特徴とする。これにより、化学組成が高純度かつ低酸素で、しかも高密度で組織が均一かつ微細なスパッタリング用ターゲットを得ることができる。

【0016】また本発明のターゲットの製造方法は、水素ガスを導入した熱プラズマ内に粉末を導入することを特徴とする。これにより、化学組成が高純度かつ低酸素で、しかも高密度で組織が均一かつ微細な、スパッタリング用ターゲットを得ることができる。

【0017】また本発明のターゲットの製造方法は、加圧焼結は熱間静水圧プレスであることを特徴とする。こ

れにより、高密度で組織が均一かつ微細なスパッタリング用ターゲットを得ることができる。

【0018】また本発明のスパッタリング用ターゲットは、相対密度99%以上、純度が99.999%以上、酸素含有量100ppm以下の粉末焼結体からなることを特徴とする。これにより、このターゲットを使用してスパッタリングにより得られる薄膜は高純度かつ均一なものとなり、製品の信頼性が向上する。

【0019】また本発明のスパッタリング用ターゲットは、高融点金属材料を主体とする粉末材料を熱プラズマに導入して得られる粉末を、加圧焼結して得られることを特徴とする。これにより、このターゲットを使用してスパッタリングにより得られる薄膜は高純度かつ均一なものとなり、製品の信頼性が向上する。

【0020】また本発明のスパッタリング用ターゲットは、水素ガスを導入した熱プラズマ内に粉末を導入して得られることを特徴とする。これにより、このターゲットを使用してスパッタリングにより得られる薄膜は高純度かつ均一なものとなり、製品の信頼性が向上する。

【0021】また本発明のスパッタリング用ターゲットは、加圧焼結に導入する粉末の形状が球状あるいは近似球状であることを特徴とする。これにより、ターゲットは高密度で組織が均一かつ微細なものとなり、このターゲットを使用してスパッタリングにより得られる薄膜の均一性が向上する。

【0022】また本発明のスパッタリング用ターゲットは、前記高融点金属材料がTaであることを特徴とする。これにより、化学組成が高純度及び低酸素で、高密度で、組織が均一かつ微細な組織を有するTaターゲットを得ることができ、このTaターゲットを使用することにより、高純度で均一なTa薄膜を得ることが可能となる。

【0023】また本発明のスパッタリング用ターゲットは、前記高融点金属材料がRuであることを特徴とする。これにより、化学組成が高純度及び低酸素で、高密度で、組織が均一かつ微細な組織を有するRuターゲットを得ることができ、このRuターゲットを使用することにより、高純度で均一なRu薄膜を得ることが可能となる。

【0024】また本発明の高融点金属粉末材料は、純度が99.999%以上及び酸素含有量100ppm以下で、形状が球状あるいは近似球状であることを特徴とする。この粉末を用いて加圧成形を行うと、粉末の充填密度が向上し、高密度で組織が均一かつ微細な粉末成形体を得ることができる。

【0025】また本発明の高融点金属粉末材料は、高融点金属材料を主体とする粉末材料を熱プラズマに導入して得られることを特徴とする。これにより、得られる高融点金属粉末材料は化学組成が高純度かつ低酸素の球状粉末となり、この粉末を用いて加圧成形を行うと、化学

組成が高純度かつ低酸素で、さらには高密度で組織が均一かつ微細な粉末成形体を得ることができる。

【0026】また本発明の高融点金属粉末材料は、水素ガスを導入した熱プラズマ内に粉末を導入して得られることを特徴とする。これにより、得られる高融点金属粉末材料は化学組成が高純度かつ低酸素の球状粉末となり、この粉末を用いて加圧成形を行うと、化学組成が高純度かつ低酸素で、さらには高密度で組織が均一かつ微細な粉末成形体を得ることができる。

10 【0027】上述のように本発明の最大の特徴は、鉄よりも高融点である金属材料、特にTaやRuを主体とする粉末を熱プラズマに導入し、これにより化学組成が高純度かつ低酸素で、粉末形状が球状あるいは近似球状である高融点金属粉末材料を得る点にある。熱プラズマの中でも特に高周波(RF)熱プラズマ熱源とすれば、熱プラズマの範囲が広がり、処理中における粉末の他の物質との接触を抑制でき、高純度化を行ううえで最適である。また、熱プラズマガス中に水素を導入すれば、水素のイオン、励起状態原子などの活性種の発生により、不純物の蒸発と酸素に対する還元効果を著しく向上することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態について説明する。図1に示す装置を参考にして、上記粉末処理用熱プラズマ装置を用いて粉末の熱プラズマ処理を行う手順について説明する。

1. 原料粉末110を電磁振動粉末供給装置(以下単に粉末供給装置と記述する)101に装入し、熱プラズマトーチ(図示せず)、チャンバー106などの熱プラズマ発生システムを $10^{-3}$ Paまで真空排気する。

2. 熱プラズマ着火し、プラズマガス120を所定流量導入した後、入力パワーを所定数値にして、プラズマ高温帯105を安定に確立する。

3. 原料粉末110を粉末供給装置101からArキャリアガスの輸送により、ノズル101を経て5,000~10,000℃の熱プラズマ高温帯102へと導入する。このとき原料粉末110は溶融されて、金属液相の表面張力の働きにより球状となる。

4. 原料粉末110を熱プラズマ領域(図示せず)へと導入して粉末処理を行う。

5. 処理完了後、プラズマガス120と電源とを停止し、粉末回収缶108から処理後の粉末を回収する。回収は保護ガスと大気中の両方可能である。

【0029】熱プラズマ高温帯102において、原料粉末110が溶融され、金属液相の表面張力の働きにより球状となることにより、処理後の粉末形状は球状となる。

【0030】また、原料粉末110中に含有されている酸化物や低融点不純物は、高温での蒸気圧がTaやRuに比較して高いため、熱プラズマ高温帯102において

蒸発する。これにより原料粉末110は高純度化されるとともに酸素濃度が低下する。しかし、ここで用いるプラズマガスはほぼ大気圧であり、単純な熱プラズマ処理だけでは不純物の蒸発効果が大きくない。このような場合、水素を導入すれば、水素イオン、励起原子などの還元反応により酸素濃度を一層低下することが可能となる。本発明においても、水素ガスを導入することは、不純物の蒸発効果を著しく向上することができる。

【0031】上記により得られた高融点金属粉末材料を用いてホットプレス又はHIP焼結を行う。特にHIP焼結においては、Mo箔を敷いた炭素鋼製のカプセル内に粉末を充填し、脱気、真空封止したうえでHIP焼結を行う。これらの粉末は1100℃以上、かつ50MPa以上で加圧焼結を行うことが望ましい。次に、上記粉末焼結体を機械加工や平面研磨して、パッキングプレートにボンディングしてターゲットを完成する。

【0032】従来の粉末においては、粉末の充填密度が低いために焼結変形が大きく、ターゲットサイズを確保のために余分な厚さや直径を取る必要があった。また、異常変形や焼結割れに起因して歩留まりが低かった。これに対して、上記のように熱プラズマを用いて得られる球状粉末を使用することにより、充填密度を向上させ、例えばΦ350×400×10tのターゲットを作製する場合において、従来比で粉末使用量を10～30%パーセント低減することが可能であることが明らかとなった。

【0033】

【実施例】（実施例1）本発明の実施例について以下に説明する。図1において示した構造の装置を用いて実際にTa粉末の処理を行った。処理に使用したTa原料粉末及び熱プラズマ処理条件を表1に示す。さらに、熱プラズマ処理前後の粉末の形状変化について、一例として試料3の電子顕微鏡による観察写真を図2に示す。図2（a）は原料粉末（熱プラズマ処理前）の、図2（b）は試料3（熱プラズマ処理後）の写真である。

【0034】次に熱プラズマ処理後の粉末をHIP缶へと充填し、そのときの充填密度を計測した。その結果を表1に併記する。さらに球状粉を使って1350℃—155MPa—1HrのHIP焼結条件で、Φ350×10t（mm）のTaターゲットを作製し、その焼結密度を計測して表1に併記した。

【0035】さらに、Ta焼結体についてGD-MS（グロー・ディスチャージマス・スペクトロメータ）

による不純物分析を行った。その結果を表2に示す。なお、熱プラズマ処理による粉末焼結体の密度への影響、及び化学成分への影響を明らかにするために、熱プラズマ処理を行わない原料粉末についても上記と同様の計測を行い、結果を併せて表1及び表2に示す。

【0036】上記の検討結果を見ると、まず熱プラズマ処理を行った試料1～3いずれにおいてもHIP缶への充填密度は60%以上、焼結密度はほぼ100%であって、比較例である原料粉末に比較して大幅に上昇していることが表1より明らかである。これは、図2により明らかなように、熱プラズマ処理により粉末形状が球状化されたことに起因する。

【0037】また表2の結果から、熱プラズマ処理を行うことにより、Taの純度が3Nレベルから4～5Nレベルへと向上していることが明らかである。以上のことから、熱プラズマ処理を行ったTa粉末を用い、加圧成形により得られるTaターゲットは、反応性スパッタによるTa-N膜の形成に最適であることが判明した。

【0038】（実施例2）化学沈殿分Ruについて、実施例1と同様の検討を行った。用いたRu原料粉末及びプラズマ処理条件と、HIP缶充填密度及び焼結密度の計測結果を表3に併せて示す。また、熱プラズマ処理前後の粉末の形状変化について、一例として試料6の電子顕微鏡による観察写真を図3に示す。図3（a）は原料粉末（熱プラズマ処理前）の、図3（b）は試料6（熱プラズマ処理後）の写真である。また、球状粉を使ってΦ400×10tのターゲット作製し、焼結後のRuターゲットの成分分析を行った結果を表4に示す。

【0039】上記の検討結果を見ると、まず熱プラズマ処理を行った試料4～6いずれにおいてもHIP缶への充填密度は60%以上、焼結密度はほぼ100%であって、比較例である原料粉末に比較して大幅に上昇していることが表3より明らかである。これは、図3により明らかなように、熱プラズマ処理により粉末形状が球状化されたことに起因する。

【0040】また表4の結果から、熱プラズマ処理を行うことにより、Ruの純度が3Nレベルから4～5Nレベルに向上していることが明らかである。以上のことから、熱プラズマ処理を行ったRu粉末を用い、加圧成形により得られるRuターゲットは、スパッタによるRu膜の形成に最適であることが判明した。

【0041】

【表1】

		比較例 (原料粉末)	試料 1	試料 2	試料 3
プラズマ 処理条件	原料粉末粒度	250-325メッシュ	250-325メッシュ	325-425メッシュ	250-325メッシュ
	プラズマパワー	-	45kW	28kW	40kW
	プラズマガス組成	-	Ar	Ar+8% $H_2$	Ar+30% $H_2$
	プラズマガス流量 (L/min)	-	80	75	85
	キャリアガス流量 (L/min)	-	10	10	15
焼結	HIP圧充填密度	46.9	62.5	63.1	62.7
	焼結密度	96.3	99.6	99.8	99.9

【0042】

\* \* 【表2】

	比較例 (原料粉末)	試料 1	試料 2	試料 3
Na	0.785	0.681	0.008	<0.001
Mg	0.624	0.411	0.027	0.018
Al	3.761	2.522	0.201	0.146
Si	10.192	7.804	0.603	0.410
P	0.220	0.321	0.227	0.255
S	0.591	0.580	0.041	0.034
Cl	2.572	0.726	0.010	0.005
K	3.871	1.073	0.027	0.001
Ca	1.442	0.516	0.013	0.007
Ti	4.433	4.192	0.357	0.041
V	0.020	0.021	<0.007	<0.004
Cr	13.644	11.956	0.976	0.759
Mn	0.932	1.033	0.352	0.366
Fe	38.431	37.523	0.970	0.178
Co	0.827	0.786	0.034	0.026
Ni	4.700	3.384	0.803	0.715
Cu	6.812	4.920	0.621	0.490
Nb	0.559	0.587	0.512	0.523
Mo	4.037	4.121	1.136	0.980
Ru	0.152	0.171	0.144	0.130
Pb	0.179	0.195	0.083	0.067
In	0.251	0.284	0.141	0.102
Ir	0.053	0.071	0.059	0.056
Th	14.930ppb	3.728ppb	27.417ppt	20.307ppt
U	19.465ppb	16.357ppb	53.060ppt	41.150ppt
C	23.716	<20	<10	<10
N	1.504	1.318	0.882	0.627
O	1450	1410	96	38
Ta純度	99.98%	>99.99%	>99.999%	>99.999%

注：不純物元素濃度単位：(ppm)、Ta純度：ガス分を除いた純度(%)

【0043】

※50※ 【表3】

		比較例 (原料粉末)	試料4	試料5	試料6
プラズマ 処理 条件	原料粉末粒度	200-325メッシュ	100-250メッシュ	200-325メッシュ	200-325メッシュ
	プラズマパワー	—	45kW	26kW	40kW
	プラズマガス組成	—	Ar	Ar+8% $H_2$	Ar+30% $H_2$
	プラズマガス流量 (L/min)	—	80	75	85
	キャリアガス流量 (L/min)	—	10	10	15
焼結	HIP缶充填密度	99.8	95.2	96.2	95.8
	焼結密度	99.7	99.7	99.9	99.9

【0044】

\* \*【表4】

	比較例 (原料粉末)	試料 4	試料 5	試料 6
Na	2.383	1.904	0.117	0.024
Mg	2.300	1.832	0.213	0.078
Al	5.837	4.988	0.640	0.182
Si	3.409	2.114	0.175	0.100
P	0.644	0.563	0.272	0.061
S	0.121	0.101	0.041	0.080
Cl	61.504	6.033	0.780	0.064
K	4.370	1.754	0.061	0.004
Ca	1.363	0.712	0.032	0.002
Ti	1.156	0.982	0.084	0.040
V	0.121	0.118	0.087	0.074
Cr	0.504	0.511	0.027	0.018
Mn	0.123	0.112	0.063	0.044
Fe	6.548	5.861	0.143	0.110
Co	1.278	1.004	0.254	0.107
Ni	2.693	1.508	0.621	0.087
Cu	2.771	1.019	0.276	0.061
Nb	0.034	0.045	0.042	0.041
Zr	0.787	0.658	0.094	0.035
Mo	0.071	0.067	0.078	0.070
Rh	0.304	0.401	0.417	0.409
In	2.804	2.201	0.409	0.116
Sn	3.565	1.870	0.186	0.207
Sb	2.380	1.306	0.122	0.098
Ta	0.227	0.229	0.374	0.391
W	0.102	0.110	0.131	0.137
Th	77.234ppt	73.701ppt	<0.010ppt	<0.010ppt
U	385.720ppt	250.144ppt	<88.288ppt	<71.143ppt
C	<2	<2	<2	<2
N	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
O	1278	87	21	<10
Ru純度	99.95%	>99.99%	>99.999%	>99.999%

注：不純物元素濃度単位：(ppm)、Ru純度：ガス分を除いた純度(%)

#### 【0045】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、水素を導入した熱プラズマ処理によってTa、Ru等高融点金属粉末材料の高純度化・低酸素化・球状化を同時に実現できる。また、得られた粉末の加圧焼結によって、焼結密度が高く組織が微細かつ均一なであり、高純度かつ酸素含有量が低いTa、Ruターゲットを実現し、最適なスパッタリング薄膜を得る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明において使用される熱プラズマ処理装置の構成概略図である。

【図2】 熱プラズマ処理前後におけるTa粉末の形状変化を示すための電子顕微鏡による観察写真である。

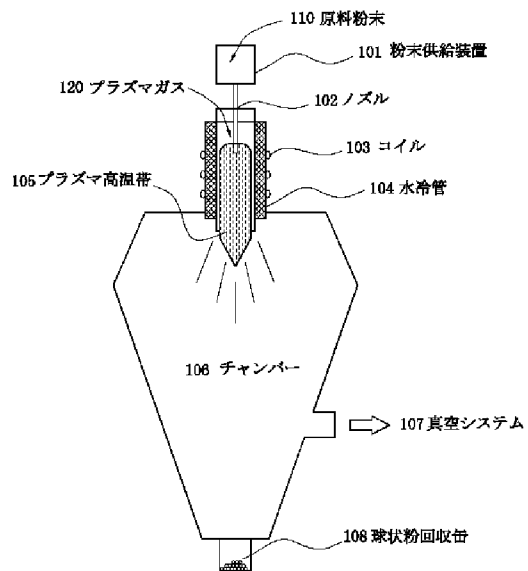
\*【図3】 熱プラズマ処理前後におけるRu粉末の形状変化を示すための電子顕微鏡による観察写真である。

#### 【符号の説明】

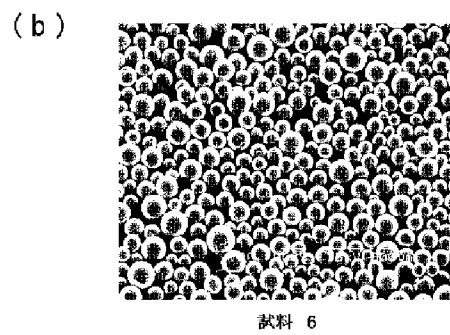
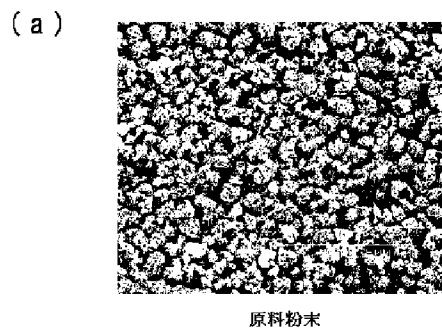
- 101 粉末供給装置
- 102 ノズル
- 103 コイル
- 104 水冷管
- 105 プラズマ高温帯
- 106 チャンバー
- 107 真空システム
- 108 粉末回収缶
- 110 原料粉末
- 120 プラズマガス



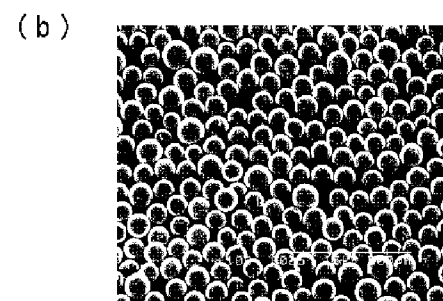
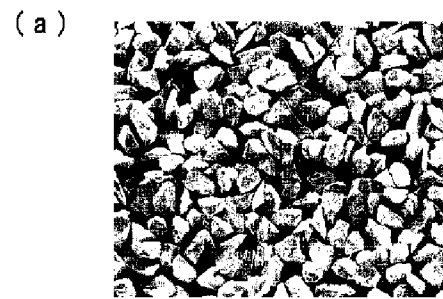
【図1】



【図3】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年8月17日(2000.8.17)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】従来、半導体LSI配線材料としてAlやAl合金が使われてきたが、近年LSIの高集積化、微細化、及び動作の高速化に伴って、より耐エレクトロマイグレーション(EM)性や耐ストレスマイグレーション(SM)性が高く、しかも電気抵抗が低いCuの使用が検討されている。ところがCuは、層間絶縁膜のSiO<sub>2</sub>にもSi基板にも容易に拡散するため、Cu配線を拡散バリア層で取り囲む必要がある。Cuのバリア材質としては、Taスパッタリングターゲットを用いてアルゴンと窒素雰囲気中において反応性スパッタによって形成するTa<sub>2</sub>N膜、或いはTa-X合金ターゲットを用いて反応性スパッタによって形成するTa-X-N膜が良好とされている。そのため、半導体LSIのバリアメタル用途のTa、Ta-X合金系スパッタリングターゲットが開発されている。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】一方、Ruについて見ると、塑性加工性を備えないので塑性加工による製造はできない。従って、ターゲットのニアネットシェープ製造における歩留まり向上のメリットをも合わせて、Ta、Ta-X合金及びRu高融点金属ターゲットの製造方法として、粉末焼結プロセスの優越性が明らかであると言える。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】ところが、従来工業的に提供できるTa粉末は、低純度のTa原料をEB溶解した後にインゴット粉砕プロセスにより得られるものであり、その純度は最高でも4Nレベルでしかない。一方、Ruの工業的製造方法は例えば以下の方法が採用されている。粗Ruに苛性カリ及び硝酸カリを加え、Ruを可溶性ルテニウム酸カリにする。この塩を水で抽出し、塩素ガスを吹き込み加熱してRuO<sub>4</sub>として、これをメチルアルコール含有希塩酸に捕集する。この液を蒸発乾燥し、酸素雰囲気中で焙焼してRuO<sub>2</sub>とし、最後に水素中の加熱還元により金属Ruが得られる。この方法で製造される市販のRu粉末は、低融点金属不純物、アルカリ金属、Clなどのハロゲン元素の残留があり、キャパシタ電極用膜に要求される純度を満足することができなかった。また、この方法で製造された粉末は珊瑚状多孔質凝集体であって、焼結の場合の充填密度が非常に低かった。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態について説明する。図1に示す装置を参考にして、上記粉末処理用熱プラズマ装置を用いて粉末の熱プラズマ処理を行う手順について説明する。

1. 原料粉末110を電磁振動粉末供給装置(以下単に粉末供給装置と記述する)101に装入し、コイル103、水冷管104を含んで構成される熱プラズマトーチ、チャンバー106などの熱プラズマ発生システムを10<sup>-3</sup>Paまで真空排気する。
2. 熱プラズマ着火し、プラズマガス120を所定流量導入した後、入力パワーを所定数値にして、プラズマ高温帯105を安定に確立する。
3. 原料粉末110を粉末供給装置101からArキャリアガスの輸送により、ノズル101を経て5,000~10,000℃のプラズマ高温帯105へと導入する。このとき原料粉末110は溶融されて、金属液相の表面張力の働きにより球状となる。
4. 原料粉末110を次々にプラズマ高温帯105へと導入して粉末処理を行う。
5. 処理完了後、プラズマガス120と電源とを停止し、粉末回収缶108から処理後の粉末を回収する。回収は保護ガスと大気中の両方可能である。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】プラズマ高温帯105において、原料粉末110が溶融され、金属液相の表面張力の働きにより球状となることにより、処理後の粉末形状は球状となる。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】また、原料粉末110中に含有されている酸化物や低融点不純物は、高温での蒸気圧がTaやRu

に比較して高いため、プラズマ高温帯105において蒸発する。これにより原料粉末110は高純度化されるとともに酸素濃度が低下する。しかし、ここで用いるプラズマガスはほぼ大気圧であり、単純な熱プラズマ処理だけでは不純物の蒸発効果が大きくない。このような場合、水素を導入すれば、水素イオン、励起原子などの還元反応により酸素濃度を一層低下することが可能となる。本発明においても、水素ガスを導入することは、不純物の蒸発効果を著しく向上することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】従来の粉末においては、粉末の充填密度が低いために焼結変形が大きく、ターゲットサイズを確保のために余分な厚さや直径を取る必要があった。また、異常変形や焼結割れに起因して歩留まりが低かった。これに対して、上記のように熱プラズマを用いて得られる球状粉末を使用することにより、充填密度を向上させ、例えばΦ350～400×10mmのターゲットを作製する場合において、従来比で粉末使用量を10～30%低減することが可能であることが明らかとなった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明において使用される熱プラズマ処理装置の構成概略図である。

【図2】 熱プラズマ処理前後におけるTa粉末の形状変化を示すための電子顕微鏡による観察写真である。

【図3】 熱プラズマ処理前後におけるRu粉末の形状変化を示すための電子顕微鏡による観察写真である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【符号の説明】

101 粉末供給装置  
102 ノズル  
103 コイル  
104 水冷管  
105 プラズマ高温帯  
106 チャンバー  
107 真空システム  
108 粉末回収缶  
110 原料粉末  
120 プラズマガス

フロントページの続き

(72)発明者 中村 秀樹  
島根県安来市安来町2107番地2 日立金属  
株式会社冶金研究所内

Fターム(参考) 4K017 AA03 BA02 BA07 CA01 DA01  
EF01 FB06  
4K018 AA02 AA40 BA01 BA03 BB01  
EA13 EA16 KA29  
4K029 BA02 BA16 BD01 DC03 DC09